

0- 793709

На правах рукописи

Джалмуханова Айгуль Сафаргалиевна

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ
УРЕТАНОВ И ПОЛИУРЕТАНОВ С ПРОТОНОДОНОРНЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук**



Черноголовка – 2012

Работа выполнена в Институте проблем химической физики
Российской Академии Наук

Научный руководитель: доктор химических наук,
Бадамшина Эльмира Рашатовна

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Евреинов Виктор Викторович
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва

доктор химических наук, профессор
Зеленецкий Александр Николаевич
Институт синтетических полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
г. Москва

Ведущая организация: Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева,
г. Москва

Защита состоится «14 марта» 2012 года в 10⁰⁰ часов минут на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московской обл., г. Черноголовка, проспект Академика Семенова, д. 1 (корпус общего назначения ИПХФ РАН).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН

Автореферат разослан «10» сентября 2012 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА ИГХФ



0000665378

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

Джабиев Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Полиуретаны (ПУ) с момента начала их широкомасштабного производства примерно с середины прошлого века до настоящего времени находят применение во всех без исключения отраслях промышленности, в строительстве, в быту и т.д. ПУ обоснованно относятся к важнейшим конструкционным материалам благодаря таким свойствам, как, в частности, прочность, эластичность и чрезвычайная износостойкость. При этом следует отметить, что выпуск полиуретановых материалов в значительных объемах ведет к необходимости изыскания эффективных методов утилизации отходов производства или отслуживших срок изделий.

Для переработки отходов полимерного производства, составляющих, например, для ПУ в среднем 3-10%, а в некоторых случаях доходящих до 30% от общего объема производства, активно используется *способность полиуретанов реагировать с протонодонорными соединениями* с регенерацией одного из исходных компонентов, используемых для синтеза ПУ. Рециклинг отработанных полиуретановых изделий позволяет превратить их в качественное промышленное сырье, производство становится практически безотходным, что немаловажно как с экономической, так и экологической точек зрения.

Реакция уретанов с протонодонорными соединениями незаменима и в тех случаях, когда получение уретана по классической реакции взаимодействия диизоцианата со спиртом невозможно из-за низкой жизнеспособности системы.

Анализ литературных данных показал, что на сегодняшний день практически нет работ, направленных на комплексное исследование кинетики обменных реакций уретанов, в том числе и ПУ, с протонодонорными соединениями. Полностью отсутствуют данные по влиянию молекулярной организации растворов на кинетику этих реакций. Между тем, для рационального управления технологиями синтеза ПУ и переработки отходов их производства, а также модификации с их помощью других классов полимеров необходимо знание кинетических закономерностей и механизма реакций, лежащих в основе этих процессов, а именно обменных реакций уретанов и полиуретанов с протонодонорными соединениями.

Объекты исследования. Модельный фенил-*N*-фенилуретан (ФФУ), полнуретаны на основе ароматического 2,4-толуилنديзоцианата (ТДИ) и алифатического 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) и различных олигодиев: олиго-3,3'-бис(азидометил)оксетандиола (ООД-1), олиго-3-азидометил-3-метилоксетандиола (ООД-2) и олигобутадиевдиола (ОБД). В качестве протонодоноров были использованы следующие соединения: бутиловые спирты (*n*-, *втор*-, *трет*-бутанолы), ароматические и алифатические амины (анилин, бензиламин, фенилэтиламин, октиламин, бутиламин, дибутиламин, морфолин) и вода.

Методы исследования. Исследование кинетических закономерностей обменных реакций уретанов и ПУ проводили с помощью специально разработанной в настоящей

работе ампульной методики с использованием ИК-спектроскопии. Для проведения кинетических измерений методом изотермической калориметрии и оценки теплового эффекта обменной реакции использовали микрокалориметр (МК) типа Тиана-Кальве МК 2, а дифференциальный сканирующий микрокалориметр (ДСК) – для установления температурного диапазона, в котором протекают мономолекулярные реакции распада уретанов. Температуры плавления уретанов определяли с помощью оптического микроскопа «NAGEMA» (Германия) с 50—100-кратным увеличением. Молекулярно-массовые характеристики полиуретанов определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе фирмы "Waters GPCV 2000".

Цель работы: исследование кинетических закономерностей обменных реакций уретанов и полиуретанов с протонодонорными соединениями и изучение различных факторов, влияющих на их кинетику.

Исследования были сосредоточены на решении следующих задач:

- Определение температурного интервала, при котором заведомо не будет протекать мономолекулярный распад уретана на исходный изоцианат и спирт;
- Изучение кинетических закономерностей обменных реакций модельного уретана с различными протонодонорными соединениями (спиртами, аминами, водой);
- Изучение влияния различных факторов (концентрации реагентов, среды, катализатора и т.д.) на кинетику этих обменных реакций;
- Изучение кинетических закономерностей обменных реакций полиуретанов с протонодонорными соединениями.
- Определение возможности использования уретанов в качестве «спящих» ингибиторов (СИ) при полимеризации стирола и винилацетата.

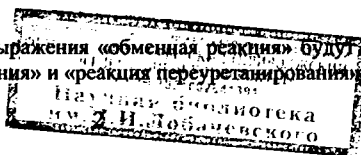
Научная новизна результатов, выносимых на защиту, состоит в следующем:

Впервые с использованием разработанной в настоящей работе и не имеющей аналогов в литературе точной, надежной ампульной методики с использованием ИК-спектроскопии, проведено изучение кинетики взаимодействия модельного уретана с бутиловыми спиртами различного строения и аминами различной химической природы.

Впервые установлено, что молекулярная организация растворов оказывает существенное влияние на кинетику обменного разложения¹ уретанов аналогично влиянию на кинетику реакций уретанообразования.

Впервые исследованы кинетические закономерности обменного разложения ПУ на основе олигооксетандиолов и олигобутадиеنديола протонодонорными соединениями. Установлено, что эти реакции протекают с образованием исходных олигодиолов, что весьма перспективно с экономической и экологической точек зрения.

¹ Здесь и далее в качестве синонимов выражения «обменная реакция» будут использоваться выражения «реакция обменного разложения» и «реакция переуретанирования».



Впервые показана возможность использования обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями для обеспечения саморегулирования процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров – стирола и винилацетата.

Практическая ценность работы. Обменные реакции уретанов и ПУ с протонодонорными соединениями широко используются в технологиях синтеза ПУ и переработки отходов полимерного производства. Анализ литературы показывает, что за прошедшее время при обилии работ технологического плана опубликовано считанное количество результатов исследований по кинетике и механизму обменных реакций полиуретанов, знание которых необходимо для целенаправленного управления процессами синтеза и переработки ПУ.

Полученные результаты, с одной стороны, должны заполнить существующий пробел в литературе, посвященный исследованию кинетики обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями, с другой стороны – позволят, опираясь на полученные количественные кинетические данные, рационально управлять процессами синтеза и переработки полиуретанов.

Личный вклад автора состоит в синтезе уретанов, мочевин и полиуретанов, определении температур плавления уретанов и мочевин, получении экспериментальных кинетических данных, их количественной обработке, обобщении результатов и творческом развитии исследуемой проблемы. Автор лично зарегистрировал и интерпретировал ИК-спектры. Анализ полимеров методом ГПХ на приборе "Waters GPCV 2000" выполнен Перепеличиной Е.О.(ИПХФ РАН) при непосредственном участии автора работы.

Апробация работы: Отдельные результаты исследования были представлены и докладывались на VII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2000" (Пермь, 2000 г.), XX Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Моск. обл., пансионат «Дружба», 2002 г.), Восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002" (Черноголовка, 2002 г.), XXI Всероссийском симпозиуме молодых учёных по химической кинетике (Моск. обл., пансионат «Клязьма», 2003 г.), XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2004 г.), XXII Всероссийском симпозиуме молодых учёных по химической кинетике. (Моск. обл., пансионат «Берёзки», 2004 г.), IX международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2005" (Одесса, 2005 г.), XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2006 г.), III международной школе по химии и физикохимии олигомеров (Петрозаводск, 2007 г.), III международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008 г.), IV Всероссийской конференции "Энергетические конденсированные системы" (Черноголовка, 2008 г.), X международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры 2009» (Волгоград, 2009 г.), IV международной школе по химии и физикохимии

олигомеров (Казань, 2011 г.).

Публикации по теме диссертации: Результаты исследования отражены в 15 печатных работах, из них 2 статьи, 13 тезисов докладов конференций.

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, трех глав, включающих литературный обзор, экспериментальную часть, основные результаты исследования и их обсуждение, заключения, выводов, списка литературы из 138 литературных ссылок. Работа содержит 151 страниц текста, включая 35 рисунка, 21 таблиц.

Работа Джалмухановой А.С. является частью исследований, выполнявшихся по плану научно-исследовательских работ ИПХФ РАН, была поддержана МНТЦ (проект № 1529) и государственным контрактом № 02.740.11.0263 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы, что также подтверждает высокую актуальность исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование актуальности исследования, формулировки цели и основных задач работы, научной новизны, практической ценности работы. Кроме того, во введении отражены личный вклад автора в работу, апробация работы, структура и объем диссертации. В **Главе 1** – литературном обзоре – приведена общая характеристика уретанов и полиуретанов, проведен анализ литературных данных по общим положениям, касающимся кинетики и механизма уретанообразования, по проблеме рециклинга полиуретанов, а также по обменным реакциям уретанов с протонодонорными соединениями.

На основе всестороннего анализа литературных данных выявлены актуальные нерешенные проблемы в исследуемой области, что нашло отражение в постановке цели и задач настоящей работы.

В **Главе 2** – экспериментальной части – описаны объекты исследования, методы их очистки и анализа; методики синтеза уретанов и полиуретанов; определения температуры деблокирования уретанов методом ДСК; определения температуры плавления уретанов и мочевины; определения параметров ММР полиуретанов методом ГПХ; впервые разработанная ампульная методика в сочетании с ИК-спектроскопией и изотермической микрокалориметрией для исследования кинетики обменных реакций уретанов.

Глава 3 – результаты и их обсуждение – состоит из 4 частей. В первой части, посвященной исследованию кинетических закономерностей обменных реакций *фенил-N-фенилуретана (ФФУ)* с различными протонодонорными соединениями, представлены экспериментальные данные по кинетике обменных реакций ФФУ с водой, алифатическими спиртами и аминами. Во второй части изложены результаты изучения влияния концентрации реагентов, реакционной среды, катализаторов, структуры

уретанов на скорость обменных реакций. Третья часть посвящена обменным реакциям полиуретанов с протонодонорными соединениями. В четвертой части изложен вариант использования обменных реакций уретанов для обеспечения саморегулирования процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров – стирола и винилацетата.

3.1. Кинетические закономерности реакций фенил-*N*-фенилуретана с различными протонодонорными соединениями. В качестве первого этапа изучения обменных реакций полиуретанов с протонодонорными соединениями (реакции обменного разложения), автором была подробно исследована кинетика реакции модельного фенил-*N*-фенилуретана (ФФУ) с водой, спиртами и аминами. Выбор модельной системы как первого этапа исследований обусловлен тем, что изучение кинетики в реальных системах осложнено влиянием полимерной среды. Для решения поставленной задачи требовалось подобрать такой температурный интервал, в котором мономолекулярная диссоциация уретанов, в частности ФФУ, на исходный изоцианат и спирт заведомо не протекает, т.е. определить температуры начала их заметного разложения (Тд).

3.1.1. Температуры начала разложения фенилуретанов. С целью корректного определения температуры, при которой, в частности, ФФУ начинает с заметной скоростью распадаться на исходные спирт и изоцианат, методом ДСК изучали поведение вакуумированных, запаянных в стеклянные ампулы образцов уретанов в интервале температур 50-300 °С. На термограмме, приведенной на рис. 1, имеются два эндотермических пика.

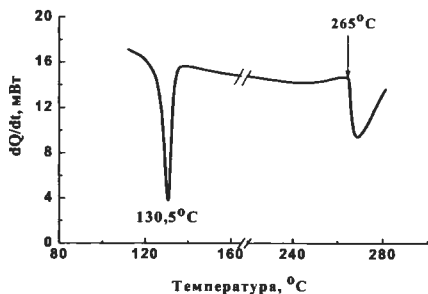


Рис.1. ДСК-термограмма фенил-*N*-фенилуретана

Первый из них соответствует плавлению ФФУ при 130.5 °С. При 265 °С начинается заметное разложение ФФУ на фенол и фенилизотиоанат, что подтверждается данными ИКС-анализа содержимого ампулы после ее прогрева до 300 °С с последующим быстрым охлаждением: в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для

фенола, фенилизотиоаната, исходного уретана, изотиоанурата – продукта циклотримеризации фенилизотиоаната а также аллофаната. В тех же условиях были проведены эксперименты, в которых термическому разложению подвергался ФФУ в присутствии катализатора дибутилдилаурината олова (ДБДЛО), а также ФФУ,

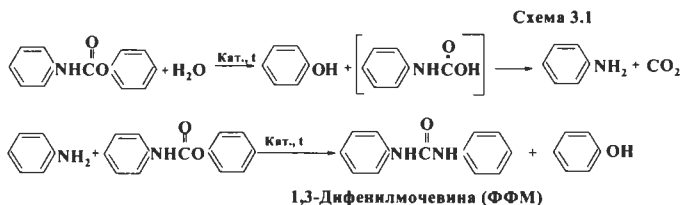
растворенный в тщательно обезвоженном ДХБ. В обоих случаях до 250 °С не наблюдалось признаков разложения уретана.

В процессе исследования разложения уретанов методом ДСК были также установлены температуры начала заметного разложения некоторых других уретанов, полученных взаимодействием фенола с различными изоцианатами. Установлено, что для всех исследованных уретанов температура начала заметного разложения находится выше 200 °С.

На основании полученных результатов можно сделать два немаловажных вывода. Во-первых, обменные реакции уретанов с протонодонорными соединениями при существенно более низких температурах, чем T_d , не протекают через предварительную стадию мономолекулярного распада уретана. Во-вторых, для изучения обменной реакции уретанов можно выбрать температурный интервал 40÷150 °С, не опасаясь возможности протекания конкурентной реакции прямого разложения уретана.

3.1.2. Кинетические закономерности реакции фенил-N-фенилуретана с водой в среде ДХБ. Наиболее интересным с практической точки зрения протонодонором в обменных реакциях уретанов является вода, в связи с чем была поставлена задача исследования кинетики этой реакции в интервале температур 60–80 °С и концентрации катализатора ДБДЛО 0.002–0.04 моль/л в среде *o*-дихлорбензола (ДХБ). Выбор ДБДЛО в качестве катализатора обусловлен тем, что это один из распространенных и высокоселективных катализаторов уретанообразования. Высококипящий ДХБ ($T_{\text{кип}}=180^\circ\text{C}$) в качестве растворителя является наиболее подходящим как в силу его способности удовлетворительно растворять уретаны, так и в силу низкой летучести. Исходная концентрация ФФУ ограничена его растворимостью, которая в большинстве растворителей, в том числе и в ДХБ, не превышает ~0.1 моль/л.

Гидролиз ФФУ проводили водой, присутствующей в стандартном для настоящей работы ДХБ (не прошедшем предварительную процедуру осушки), количество которой определяли химическим методом и по убыли концентрации ФФУ, растворенного в ДХБ в присутствии катализатора. Как установлено по данным ИКС анализа, содержание влаги в используемом растворителе составляет ~0.013 моль/л, это совпадает с данными химического анализа. Таким образом, концентрация воды в реакционной смеси всего на порядок ниже концентрации ФФУ, и на одну молекулу воды расходуется две молекулы ФФУ. На основании этого можно предложить следующую схему протекания обменной реакции ФФУ с водой:



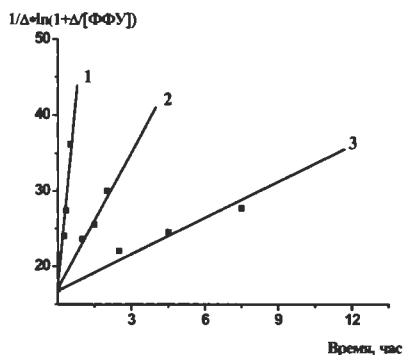


Рис.2. Типичные анаморфозы кинетических кривых обменной реакции ФФУ с водой при $C_{\text{к}} = 4 \times 10^{-2}$ моль/л: 1 – 80°C; 2 – 70°C; 3 – 60°C.

Анаморфозы кинетических кривых обменной реакции ФФУ с H_2O спрямляются при всех исследованных условиях эксперимента в координатах зависимости $\frac{1}{\Delta} \ln\left(1 + \frac{\Delta}{[\text{ФФУ}]}\right) - t$ (с учетом нестехиометрического соотношения реагентов, где $\Delta = ([\text{ФФУ}]_0 - 2[\text{H}_2\text{O}]_0)$, t – время реакции) (рис. 2).

Определенные по анаморфозам наблюдаемые константы скорости обменных реакций ФФУ с водой приведены в табл. 1.

Необходимо отметить, что в отсутствие ДБДЛО взаимодействия уретана с водой не наблюдалось.

Таблица 1. Кинетические параметры каталитической обменной реакции второго порядка ФФУ с водой в среде ДХБ. $C_{\text{ФФУ}} = 0,1$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,013$ моль/л.

[ДБДЛО] $\times 10^2$, моль/л	$k_{\text{набл}} \times 10^4$, л/моль с				E_a , кДж/моль
	60°C	70°C	80°C		
0,16	1,1	3,1	15,5	12*	125±7
0,54	2,0	5,9	25,1	21*	125±7
0,85	2,5	8,0	27,0	28*	125±7
4,12	5,2	18	72,0	-	128±7

* – калориметрические данные

Таким образом, проведенные исследования показали, что обменная реакция ФФУ с водой протекает только в присутствии катализатора, определены ее кинетические параметры. Следует констатировать, что при определении констант скорости обменных реакций, проводимых в среде предварительно неосушенных растворителей, необходимо учитывать расход уретана на взаимодействие с водой и соответствующее изменение соотношения концентраций основных реагентов.

3.1.3. Кинетические закономерности реакции фенил-N-фенилуретана с бутиловыми спиртами. Из литературного обзора следует, что наиболее распространенным способом, используемым при переработке полиуретановых отходов, является гликолиз – взаимодействие ПУ со спиртами. В связи с этим были предприняты исследования кинетических закономерностей модельных обменных реакций на примере взаимодействия ФФУ с алифатическими бутиловыми спиртами различного строения.

3.1.3.1. Кинетические закономерности реакций ФФУ с бутиловыми спиртами (*н*-, *втор*-, и *трет*-бутанолами) в среде *о*-дихлорбензола.

В ходе исследования установлено, что в отсутствие катализатора ДБДЛО реакция в растворе практически не протекает. Каталитическая реакция ФФУ со всеми исследуемыми бутиловыми спиртами протекает с образованием соответствующих фенола и бутилфенилуретанов, которые были идентифицированы методом ИКС с использованием уретанов, полученных прямым взаимодействием фенилизоцианата с соответствующими бутиловыми спиртами.

Реакции протекают без предварительной стадии распада ФФУ, т.к. в ходе всех экспериментов в ИК-спектрах полос, характерных для NCO- группы не наблюдалось. Следует отметить, что анаморфозы кинетических кривых реакций ФФУ с *н*- и *втор*-бутанолом до глубоких степеней превращения спрямляются в координатах уравнения второго порядка практически во всем исследованном интервале температур и концентраций катализатора.

В реакции ФФУ с *трет*-бутанолом спрямление анаморфоз наблюдается, только начиная с глубины превращения ФФУ около 20-25% (рис.3), до этой конверсии в реакционной смеси методом ИКС было обнаружено небольшое количество игольчатых кристаллов ФФМ, образующейся в результате взаимодействия ФФУ с водой, а полосы, относящиеся к *трет*-бутилфенилуретану в ИК-спектре отсутствовали. Это связано с большей скоростью взаимодействия ФФУ с водой по сравнению с *трет*-бутанолом. Эффективные константы скорости ФФУ с *трет*-бутанолом были рассчитаны по второму участку анаморфоз кинетических кривых.

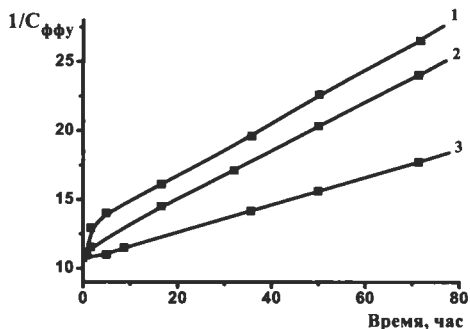


Рис.3. Анаморфозы кинетических кривых каталитической реакции ФФУ с *трет*-бутанолом ($[\text{ФФУ}] = [\text{спирт}] \approx 0.1$ моль/л) в среде ДХБ при 80°C в координатах уравнения второго порядка. [ДБДЛО], моль/л: 1 – 0.049, 2 – 0.029, 3 – 0.0044

Для выявления влияния присутствующей в исследуемой системе воды на кинетику обменных реакций между спиртами и уретаном был проведен ряд кинетических экспериментов в изотермическом калориметре при температуре 60°C в запаянных ампулах на примере взаимодействия ФФУ с *втор*-бутанолом. Сравнение результатов исследования реакции с использованием неосушенных и осушенных реагентов показали, что примесь воды не оказывает заметного влияния на скорость обменной

реакции спирт-уретан. Однако при определении констант скорости необходимо учитывать расход уретана на взаимодействие с водой и соответствующее изменение соотношения концентраций основных реагентов, что и было сделано при определении кинетических параметров каталитических обменных реакций ФФУ со спиртами в среде ДХБ, представленных в **таблице 2**.

Таблица 2. Кинетические параметры каталитической обменной реакции ФФУ со спиртами в среде ДХБ ($[\text{ФФУ}] = [\text{BuOH}] \approx 0.1$ моль/л)

[ДБДЛО] × 10 ² , моль/л	$k_{\text{набл}} \times 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹			$k_0 \times 10^{13}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	E_a , кДж/моль
	60 °С	70 °С	80 °С		
н-Бутанол					
0.23	1.2	-	12.0	3.0	113±7
0.49	1.5	4.7	14.0	3.5	
1.25	2.0	-	20.0	4.9	
3.33	2.7	9.0	28.0	6.6	
5.22	2.7	9.0	35.0	6.6	
втор-Бутанол					
0.23	0.2	0.61	1.9	0.5	113±7
0.54	0.4	1.2	4.0	1.0	
1.17	0.7	2.0	6.0	1.5	
2.77	1.1	3.5	11.0	2.7	
4.71	1.5	5.0	15.0	3.7	
трет-Бутанол					
0.17	0.014	0.055	0.19	4.4	127±8
0.44	0.019	0.072	0.25	5.7	
2.90	0.044	0.16	0.55	13.0	
4.95	0.060	0.22	0.76	17.5	

Где $k_{\text{набл}}$ - наблюдаемая константа скорости реакции второго порядка; k_0 - предэкспоненциальный фактор; E_a – эффективная энергия активации.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучена кинетика обменных реакций ФФУ с бутиловыми спиртами в среде ДХБ и установлено, что каталитические взаимодействия ФФУ с исследуемыми спиртами протекают и при умеренных температурах (60-80°С). Видно (**табл. 2**), что увеличение концентрации катализатора выше определённого значения не приводит к существенному ускорению этих реакций. Наиболее активным из исследованных бутиловых спиртов в обменной реакции с ФФУ является первичный спирт, что, вероятно, обусловлено большей доступностью гидроксильной группы.

3.1.3.2. Кинетические закономерности реакции ФФУ с первичным, вторичным и третичным бутиловыми спиртами в среде соответствующего спирта. Предпринятые в данном разделе исследования обусловлены тем, что реакции

ФФУ со спиртами в среде соответствующего спирта можно рассматривать в качестве моделей реальных процессов переуретанирования, которые используются для утилизации полимерных отходов и отработанных изделий, поскольку обычно эти процессы проводят в среде низкомолекулярного или олигомерного спирта.

В результате проведенных исследований установлено, что реакции в среде спирта протекают и в отсутствие катализатора, однако скорость их невелика. Анаморфозы кинетических кривых этих реакций до глубоких степеней превращения спрямляются в координатах уравнения первого порядка практически во всем исследованном интервале температур и концентраций катализатора. По анаморфозам определены наблюдаемые константы скорости первого порядка. Далее, с учетом концентрации ОН-групп спирта ($C_{\text{он}} \sim 10,6$ моль/л) рассчитаны наблюдаемые константы скорости реакции второго порядка, а также значения E_a и k_0 (табл. 3).

Таблица 3. Кинетические параметры каталитической обменной реакции ФФУ в среде соответствующего спирта ($[\text{BuOH}] : [\text{ФФУ}] \approx 100$)

[ДБДЛО] × 10 ² , моль/л	<i>k</i> * _{набл} × 10 ⁷ , л × моль ⁻¹ × с ⁻¹			<i>k</i> ₀ × 10 ¹⁰ , л × моль ⁻¹ × с ⁻¹	<i>E</i> _а , кДж/моль
	60 °С	70 °С	80 °С		
н-Бутанол					
0.23	3,12	10,1	30,2	7,58	111±7
0.42	-	19,3	58,1	14,57	
1.10	8,76	28,2	84,1	21,24	
2.67	13,3	41,3	124,3	31,18	
5.00	19,57	62,9	189,0	47,43	
втор-Бутанол					
0.22	1,70	5,46	16,42	4,12	111±7
0.44	3,89	12,51	37,61	9,43	
1.26	7,85	25,22	75,81	19,02	
2.75	10,08	32,39	97,40	24,43	
4.90	12,34	39,66	119,27	29,91	

$k^*_{\text{набл}}$ – эффективная константа скорости реакции второго порядка.

Сопоставление кинетических параметров обменных реакций ФФУ с алифатическими спиртами в среде ДХБ и в среде соответствующего спирта свидетельствует, что значения наблюдаемых констант скорости реакций, проводимых в среде спиртов, существенно ниже таковых для реакций, проводимых в среде ДХБ.

Объяснить наблюдаемые различия можно с позиций молекулярной организации растворов аналогично реакциям уретанообразования. Гидроксильные группы в исследуемых системах могут находиться в свободной, неассоциированной форме [ОН]; в виде автоассоциатов [НО \cdots НО]; в виде гетероассоциатов уретановой группы с гидроксильной [ОН \cdots ННС(О)О]. В среде ДХБ, по всей видимости, присутствуют ассоциаты/сольваты функциональных групп с растворителем. Если предположить,

что аналогично реакциям уретанообразования наиболее активной в каталитической обменной реакции является свободная, неассоциированная гидроксильная группа, то полученные результаты в плане более высоких значений $k_{\text{набл}}$ каталитических обменных реакций в среде ДХБ вполне закономерны, поскольку в соответствии с результатами ИКС-исследований (рис. 4) гидроксильные группы *н*-, *втор*- и *трет*-бутанола в среде ДХБ при исследуемых концентрациях 0.1 моль/л присутствуют практически только в свободной, неассоциированной форме, тогда как при проведении

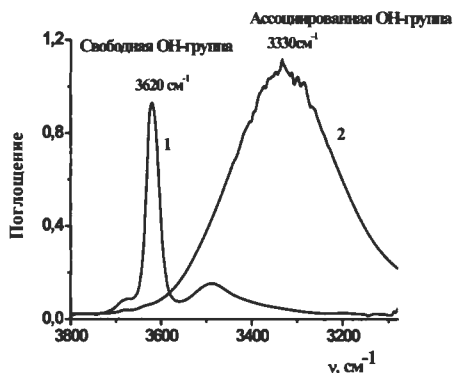


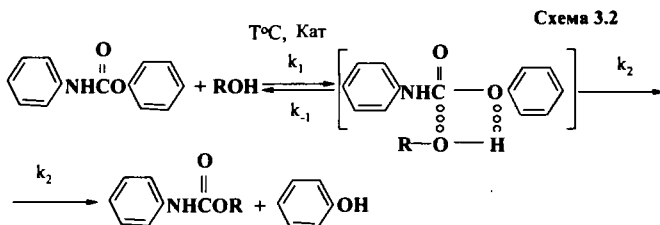
Рис. 4. ИК-спектры *н*-бутанола в области поглощения OH-групп: 1 – 0.2 моль/л *н*-бутанола в ДХБ и 2 - *н*-бутанол без растворителя.

Становятся объяснимы и результаты исследования некаталитических обменных реакций. В среде спирта гидроксильные группы находятся в основном в автоассоциированной форме, наиболее реакционноспособной в процессах некаталитического уретанообразования, а учитывая предполагаемую аналогию, и в обменных реакциях уретана со спиртами, что и обуславливает протекание некаталитических обменных реакций в среде спирта. В отличие от этого, в ДХБ автоассоциаты OH-групп, как показано выше, практически полностью отсутствуют, соответственно, некаталитические обменные реакции не протекают.

Итак, подводя итог исследованиям обменных реакций ФФУ с алифатическими спиртами, можно предположить, учитывая полученные результаты, в частности, соответствие изучаемых реакций закону второго порядка, их бимолекулярность, что аналогично реакциям Perez-терификации они протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 . По-видимому, нуклеофильная атака гидроксильной группы спирта на углеродный атом поляризованной катализатором карбонильной группы уретана приводит к образованию четырехзвенного промежуточного комплекса (лимитирующая стадия), быстрое перераспределение связей которого дает новую пару уретан-спирт (схема 3.2). Следует отметить, что в

реакции в среде спирта они существуют преимущественно в виде автоассоциатов. Каталитические обменные реакции в среде спирта протекают, по-видимому, за счет диссоциации гетероассоциатов гидроксильных групп с уретановыми с высвобождением свободной группы OH, для чего требуется затратить определенную энергию, что и обуславливает пониженные значения наблюдаемых констант скорости в этом случае.

плане влияния молекулярной организации растворов, а именно, форм существования гидроксильных групп на кинетику обменных реакций они имеют сходство с реакциями уретанообразования.



3.1.4. Кинетические закономерности реакций фенил-*N*-фенилуретана с аминами в среде ДХБ. К химическим методам переработки ПУ наряду с гликолизом относится и аминолит, что обуславливает постановку исследований кинетических закономерностей модельных каталитических и некаталитических обменных реакций ФФУ с аминами различной химической природы и строения – анилином (Ан), бензиламином (БА), фенилэтиламином (ФЭА), октиламином (ОА), бутиламином (БУА) и дибутиламином (ДБУА) при эквимольном или близком к нему соотношении амин:уретан. Как показал ИК-спектральный количественный и качественный анализ реакционной массы, обменные реакции ФФУ со всеми исследуемыми аминами протекают практически до 100% превращения ФФУ с образованием соответствующих мочевины² и фенола. По анаморфозам кинетических кривых в координатах уравнения реакций второго порядка определены наблюдаемые константы скорости, которые выше таковых для гидролиза и алкоголиза уретанов, а по температурным зависимостям этих констант рассчитаны эффективные энергии активации (E_a) (табл.4).

Таблица 4. Кинетические параметры обменных реакций ФФУ с аминами в среде ДХБ ($C_{\text{ФФУ}} = C_{\text{амин}} \approx 0,1$ моль/л)

$C_{\text{кт}} \times 10^2$, моль/л	$k_{\text{набл}} \times 10^4$, л/моль х с			E_a , кДж/моль
	60°C	70°C	80°C	
Дибутиламин				
0	13,3	29,2	-	59±4
0,07	17,7	39,0	-	
0,21	19,6	46,8	-	

² Для идентификации продуктов аминолитза использовались мочевины, синтезированные прямым взаимодействием ФИЦ и исследуемых аминов

Бутиламин				
0	4,2	10	-	59±7
0,1	7,2	15	-	
0,22	-	17	-	
Октиламин				
0	2,3	5,5	11,6	83±7
0.05	3,5	10,5	26,6	96±7
0,1	3,7	12,9	32,1	
0,17	3,5	13,3	34,0	
0,26	3,6	16,0	34,0	
Фенилэтиламин				
0	1,21	2,5	10,5	109±7
0,02	1,45	4,1	13,3	
0,05	1,85	5,3	17,5	
0,18	2,5	9,1	27,7	
0,38	2,8	13,9	43,7	
Бензиламин				
0	0,3	0,8	2	92±7
0.17	2,1	6,7	16,7	
0.52	4,0	11,9	30,4	
0,95	3,6	11,9	30,4	
2,2	4,0	11,9	30,4	
Анилин				
0	0	0	0	152±7
0,04	0,44	1,88	8,3	
0,08	0,80	2,30	9	
0,12	0,80	3,13	14	
0,17	0,99	4,15	16	
0,24	1,05	4,15	22	
0,41	1,77	6,20	20	
0,8	2,70	9,12	29	
5,62	4,10	15,0	50	

Следует отметить, что обменные реакции ФФУ с аминами протекают и в отсутствие катализатора, за исключением реакции с анилином.

Полученные результаты объяснены с учетом факторов, оказывающих существенное влияние на кинетику обменных реакций, а именно наличием различных форм существования функциональных групп (молекулярная организация растворов); их стерической доступностью; строением и природой аминов, определяющими их нуклеофильность. В результате проведенных исследований выведен ряд активности аминов при взаимодействии с ФФУ, коррелирующий с их нуклеофильностью: ДБУА > БУА > ОА > ФЭА > БА > Ан. Можно предположить, что аналогично обменным реакциям ФФУ с алифатическими спиртами реакции аминолита также протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 .

Итак, *модельные обменные реакции ФФУ* с различными протонодонорными соединениями (алифатические спирты, амины, вода) в изученных условиях протекают практически до полного израсходования ФФУ, подчиняются закону второго порядка до глубоких степеней превращения, протекают, по всей вероятности, по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Установлено, что реакционная способность протонодонорных соединений убывает в ряду: ДБУА > БУА > ОА > ФЭА > БА > А \geq H₂O \geq *n*-BuOH > *втор*-BuOH > *трет*-BuOH.

3.2. Влияние различных факторов на скорость протекания обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями. Известно, что на кинетику жидкофазных реакций, в частности, процессов уретанообразования, некоторые особенности которых, как установлено в настоящей работе, присущи обменным реакциям уретанов с протонодонорными соединениями, оказывает влияние множество факторов, а именно, концентрация реагентов, их структура, ассоциативные взаимодействия функциональных групп, тип и концентрация катализатора, среда протекания реакции и т.д. В настоящем разделе представлены результаты исследования влияния некоторых из них.

3.2.1. Влияние концентрации реагентов и реакционной среды. Влияние концентрации исходных реагентов на протекание обменных реакций ФФУ с бутанолом исследовано в среде полярного растворителя – 2-метоксизтилового эфира (диглима, ДГЛ). Показано, что обменная реакция ФФУ с *n*-BuOH в ДГЛ протекает с образованием фенола, БФУ и ФФМ аналогично реакциям в ДХБ и среде соответствующего спирта. Величины эффективных констант скорости исследуемых реакций, определенные по анаморфозам кинетических кривых в координатах уравнения второго порядка, аналогично процессам уретанообразования, уменьшаются с ростом концентрации реагентов, т.е. с ростом концентрации функциональных групп (табл. 5). Эту зависимость можно объяснить снижением концентрации наиболее активных в каталитических реакциях неассоциированных групп OH с ростом общей концентрации гидроксильных групп в системе.

С целью рассмотрения влияния реакционной среды на скорость исследуемых реакций, сопоставлены обменные реакции ФФУ с *n*-бутанолом в ДХБ, ДГЛ и *n*-бутаноле (табл. 6).

Таблица 5. Зависимость $k_{\text{набл}}$ обменной реакции ФФУ с *n*-BuOH в ДГЛ от концентрации исходных реагентов ($C_{\text{ФФУ}} = C_{\text{ОН}}$). $T = 60^\circ\text{C}$; $C_{\text{к1}} \sim 0.01$ моль/л.

№	$C_{\text{ФФУ}}$	$k_{\text{набл}} \times 10^5$, л/моль·с
1	0,78	1,9
2	0,58	2,5
3	0,37	5,9
4	0,20	7,7
5	0,08	12

Таблица 6. Наблюдаемые константы скорости обменной реакции ФФУ с *n*-BuOH в различных средах, при $T = 60^\circ\text{C}$, $C_{\text{к1}} \sim 0.01$ моль/л.

Реакционная среда	Форма существования групп OH	$k_{\text{набл}} \times 10^4$, л/моль·с
ДХБ	[OH]	1,7
ДГЛ	[OH...O]	1,2
<i>n</i> -BuOH	[OH...OH]	0,009

Видно, что величины эффективных констант скорости обменных реакций в различных средах при равных прочих условиях понижаются в ряду: ДХБ > ДГ > *n*-BuOH. Полученные результаты можно объяснить имеющимися равновесиями между формами существования гидроксильных групп спирта в различных средах. В ДХБ группы OH, как показали ИК-спектральные исследования, присутствуют практически полностью в свободной неассоциированной форме, наиболее активной в каталитических реакциях, в то время как в ДГЛ равновесие сдвинуто, по данным ИКС, в сторону образования гетероассоциатов гидроксильных групп с эфирными группами растворителя, а в среде спирта – преимущественно в виде малоактивных в каталитических реакциях автоассоциатов.

3.2.2. Влияние различных катализаторов было исследовано на примере следующих соединений: ДБДЛО, трибутилметоксиолово (ТБМО), трибутилхлорид олова (ТБХО), тетраэтилолово (ТЭО), трибутилоловоацетат (ТБОА), гексабутилдистаннумоксид (ГБСО), ацетилацетонат железа (АЦЖ), нафтенат кобальта (Нфт Со), триэтиламин (ТЭА). Показано, что каталитические обменные реакции в присутствии всех изученных катализаторов протекают практически до 100% превращения ФФУ с образованием БФУ, фенола и небольшого количества ФФМ. Наиболее активным катализатором, как и в случае реакций уретанообразования, является ДБДЛО. Обнаружен синергический эффект для системы ДБДЛО-АЦЖ (1:1). Установлен ряд активностей исследованных катализаторов и каталитических систем: ДБДЛО-АЦЖ > ДБДЛО > ТБМО > АЦЖ > ТБХО > ТЭА > Нфт Со > ГБСО-ТЭА > ТБОА > ТЭО > ГБСО.

3.2.3. Влияние структуры уретана. Химическая природа как спирта, так и изоцианата при синтезе уретанов варьируется в широких пределах. Естественно предположить, что реакционная способность уретанов в обменных реакциях будет зависеть от их структуры. Приведенные выше результаты (разд. 3.1.2) показали, что ФФУ легко подвергается каталитическому гидролизу в ДХБ, в то время как уретаны на

основе фенилизоцианата и бутиловых спиртов устойчивы по отношению к влаге, т.е. природа спирта оказывает существенное влияние на реакционную способность уретана в обменных реакциях. Химическая природа изоцианата также влияет на реакционную способность уретана. С этой целью были сопоставлены результаты гидролиза двух диуретанов на основе одного и того же ароматического диола – бензил-1,4-диола (гидрохинона) – и двух диизоцианатов: фенилизоцианата (**У-1**) и *м*-хлорфенилизоцианата (**У-2**). Установлено, что наблюдаемые константы скорости гидролиза **У-2** во всём исследованном интервале температур выше таковых гидролиза **У-1**, тогда как эффективные энергии активации этих двух процессов близки по значению. Вероятно, так же как и в изоцианатах электроноакцепторный заместитель в ароматическом кольце диуретана на основе *м*-хлорфенилизоцианата, увеличивает долю положительного заряда на атоме углерода уретановой группы, что облегчает атаку этого атома нуклеофильным агентом и приводит в результате к повышению скорости реакции.

Итак, можно сделать вывод, что обменные реакции уретанов с протонодонорными соединениями, как и реакции уретанообразования, являются структурно-чувствительными: их кинетика во многом определяется молекулярной организацией растворов и чувствительна к таким факторам, как реакционная среда, концентрация и структура реагентов, тип катализатора.

3.3. Обменные реакции полнуретанов различного строения с протонодонорными соединениями. Полученные в предыдущих разделах результаты позволили перейти к изучению обменных реакций полиуретанов, одними из продуктов которых должны быть олигодиолы, что позволяет применять к этим реакциям, равно как и к уже исследованным реакциям с участием ФФУ, термин «обменное разложение».

В настоящем разделе исследована кинетика обменных реакций полиуретанов на основе ароматического 2,4-толуилنديизоцианата (**ТДИ**) и алифатического 1,6-гексаметилендиизоцианата (**ГМДИ**) и олигодиолов, содержащих различные протоноакцепторные группы в цепи: олиго-3,3'-бис(азидометил)оксетандиол (**ООД-1**), олиго-3-азидометил-3-метилоксетандиол (**ООД-2**) и олигобутадиендиол (**ОБД**) (табл. 7).

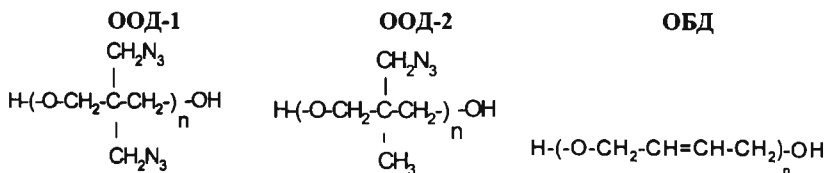


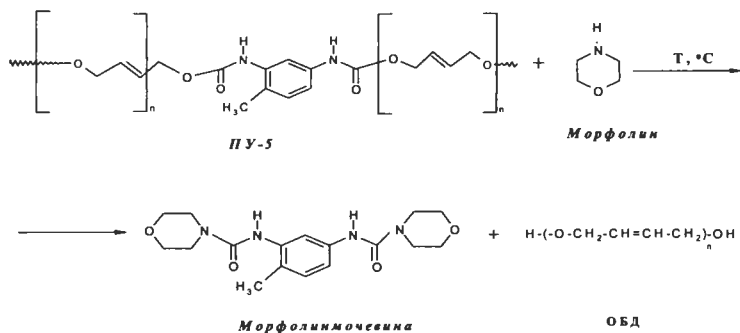
Таблица 7. Состав полиуретанов, использованных в качестве сореагентов в обменных реакциях

№ ПУ	ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4	ПУ-5
Олигодиол	ООД-1	ООД-1	ООД-2	ООД-2	ОБД
Изоцианат	ТДИ	ГМДИ	ТДИ	ГМДИ	ТДИ

Выбор в качестве объектов исследования указанных полиуретанов, в частности, ПУ на основе азидсодержащих олигооксетандиолов, связан с перспективой использования их в качестве связующих в энергоемких композициях различного назначения. Интерес к таким полимерам в качестве основы связующих композиций обусловлен возможностью утилизации изделий в процессе производства (бракованные изделия) или по истечении срока хранения с возможностью регенерации компонентов, в связи с чем особую актуальность приобретают исследования обменных реакций полиуретанов с протонодонорными соединениями.

Кинетику обменных реакций ПУ с протонодонорными соединениями исследовали, также как и в случае модельных реакций, с помощью ампульной методики с использованием ИК-спектроскопии. Выбор протонодонорного соединения для проведения обменных реакций ПУ основан на результатах изучения модельных обменных реакций ФФУ с различными протонодонорами (разд. 3.1.2-3.1.4), где было установлено, что наиболее активными сореагентами уретанов являются амины. В связи с этим в каталитических обменных реакциях с ПУ были апробованы дибутиламин, гексаметилендиамин, анилин, морфолин. Установлено, что единственным соединением, которое может быть использовано в качестве сореагента, является вторичный амин циклического строения морфолин.

Схема 3.3



Реакции ПУ с морфолином проводили при эквимольном соотношении уретановых и аминных групп (0.05 г-экв./л) в среде ДХБ в интервале температур 110-135°C, поскольку в ходе специальных экспериментов установлено, что при более низких температурах обменные реакции протекают слишком медленно, а при более высоких температурах возможен распад азидометильных групп. Концентрация

катализатора ДБДЛО варьировалась в диапазоне 0–0,02 моль/л. Экспериментально установлено, что обменные реакции исследуемых ПУ с морфолином протекают до высоких степеней превращения (85–90 %) с образованием соответствующей морфолинмочевины и исходного олигодиола (схема 3.3), причем даже в отсутствие катализатора. В ИК-спектрах продуктов обменных реакций ПУ в области поглощения групп ОН и NH появляются полосы поглощения, характерные для гидроксильных групп исходного олигодиола (рис. 5).

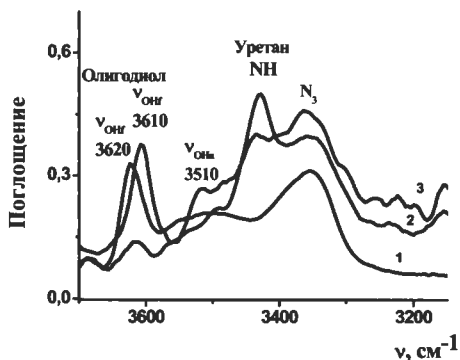


Рис. 5. ИК-спектры в области поглощения ОН и NH-групп растворов в хлористом метиле ООД -1 (1), исходного уретана ПУ-2 (2) и реакционной массы при конверсии $\eta \sim 70\%$ (3).

Таблица 8. Кинетические параметры обменных реакций полиуретанов с морфолином.

ПУ	Сдбдло $\times 10^3$, моль/л	$k_{набл} \times 10^5$, л·моль/сек		
		110°	125°	135°
ПУ-1	0	3.7	7,8	11
	1	5.3	10.6	16.3
	3	7,5	14.5	20
	20	9	20	30
ПУ-2	0	1.1	2.5	5
	1	1.9	4.1	9
	3	2.6	6.3	14
	20	4	10	25
ПУ-3	0	2.5	15	20
	5	5	28	60
	20	8	42	73
ПУ-4	0	1.5	3,2	15
	5	2.3	6.4	38
	20	4,5	25	50
ПУ-5	0	0.8	-	-
	20	7.7	-	-

Сопоставление констант скорости обменного разложения ПУ, полученных на основе одного и того же диизоцианата и различных олигооксетандиолов ООД-1 и ООД-2 (табл. 8), свидетельствует об ощутимом влиянии на кинетику исследуемых реакций структуры олигодиолов. Сопоставимая реакционная способность ПУ-3 и ПУ-5, полученных с использованием ТДИ и олигодиолов ООД-2 и ОБД соответственно, возможно, является следствием образования близких по прочности ассоциатов.

Скорость реакций обменного разложения зависит также от природы диизоцианатов, использованных для синтеза ПУ. Действительно, обменное разложение ПУ на основе ароматического диизоцианата протекает с большей скоростью, чем разложение ПУ на основе алифатического диизоцианата при всех исследованных температурах и концентрациях катализатора (сравнить ПУ-1 с ПУ-2, а также ПУ-3 с ПУ-4). Объяснить это можно увеличением положительного заряда на атоме углерода уретановой группы за счет эффекта сопряжения с π -орбиталями ароматического кольца в случае полиуретана на основе ТДИ, что облегчает нуклеофильную атаку атомом азота аминогруппы атома углерода уретановой группы в элементарном акте обменной реакции.

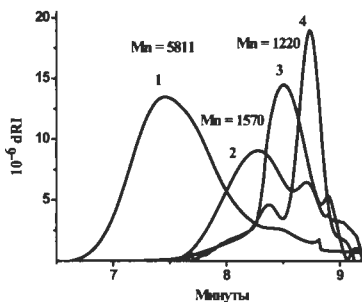


Рис. 6. ЭЖ-хроматограммы ПУ-3 (1), реакционной массы при 80%-ой конверсии (2), ООД-2 (3) и морфолинмочевины (4), полученные с использованием рефрактометрического детектора

Анализ образцов исходного ПУ-3, реакционной массы с конверсией $\sim 80\%$, ООД-2 и мочевины на основе ТДИ и морфолина методом эксклюзионной жидкостной хроматографии (ЭЖХ) показал, что M_n реакционной массы по сравнению с M_n исходного ПУ уменьшился \sim в 4 раза и приблизился к M_n исходного олигодиолола (Рис.6), что свидетельствует об обменном разложении ПУ-3. Кроме того, на хроматограмме реакционной массы отчетливо виден низкомолекулярный пик, который можно отнести к морфолинмочевине, образующейся в ходе обменной реакции ПУ.

Итак, экспериментально установлено, что обменное разложение исследованных полиуретанов протекает по закону второго порядка при использовании в качестве протонодонорного соединения морфолина с образованием исходных олигодиолов.

3.4. Использование обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями для обеспечения саморегулирования процессов радикальной полимеризации виниловых мономеров. В настоящей работе на основе сведений,

полученных при исследовании обменных реакций, разработаны «спящие» ингибиторы для радикальной полимеризации виниловых мономеров – стирола и винилацетата.

3.4.1. “Спящие” ингибиторы уретанового типа в радикальной полимеризации. «Спящие» ингибиторы (СИ) – вещества, способные распадаться с заметной скоростью с образованием радикально-цепных ингибиторов в интервале температур, когда возможен выход реакции полимеризации из-под контроля. Такие вещества, предварительно введенные в мономер, могут обеспечить саморегулирование процесса полимеризации и в некоторых случаях применение “спящих” ингибиторов может оказаться единственным способом избежать тяжелых последствий аварийной ситуации. Одним из вариантов «спящих» ингибиторов могут быть ингибиторы уретанового типа – продукты взаимодействия изоцианатов с соединениями, содержащими в своем составе подвижный водород и являющимися ингибиторами радикально-цепных процессов. Как правило, это спирты ароматической природы. На их основе и ряда изоцианатов различного строения были синтезированы уретаны.

Результаты, полученные при исследовании обменных реакций модельных уретанов показали, что уретаны на основе фенолов в отсутствие протонодоноров начинают распадаться на исходные компоненты с заметной скоростью при температурах, превышающих 200 °С. Очевидно, что соединения с такими параметрами не могут выступать в качестве СИ. Однако распад этих соединений под действием воды или алифатических спиртов может происходить при гораздо более низких температурах. Учитывая, что при радикальной полимеризации мономеры не подвергают тщательной осушке от влаги, можно рассчитывать на то, что активизация СИ в результате обменной реакции с водой может происходить, в зависимости от их строения и условий проведения процесса, в приемлемом интервале температур.

Отметим, что идеальный СИ не должен оказывать влияния на процесс при умеренных температурах, но должен заметно замедлять полимеризацию при повышенных температурах.

3.4.2. Влияние СИ на кинетику радикальной полимеризации в изотермических условиях. Результаты исследования кинетики изотермической полимеризации стирола в отсутствие и в присутствии СИ уретанового типа при температурах 125-150 °С (термическое инициирование) свидетельствуют, что наиболее эффективными СИ из ряда специально синтезированных уретанов являются – уретаны на основе *4-третбутил-1,2-дигидроксibenзола* и *о-толилизотиоцианата* (У8) и *α-токоферола* и *м-хлорфенилизотиоцианата* (У11) (Рис. 7), а при полимеризации винилацетата хорошую ингибирующую способность демонстрирует СИ уретанового типа на основе *гидрохинона* и *фенилизотиоцианата* (У1) (Рис.8). Отсюда следует, что полученные результаты по ингибированию процесса полимеризации стирола уретанами при температурах 125-150 °С обусловлены, по всей вероятности, протеканием обменных реакций уретанов с водой, присутствующей в мономере.

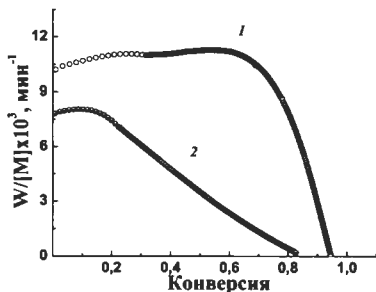


Рис. 7. Зависимости приведенной скорости полимеризации стирола от конверсии без добавок (1) и в присутствии У11 (2), $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[Y] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

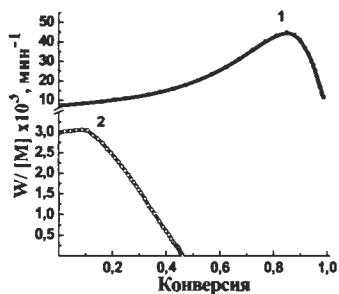


Рис.8. Зависимости приведенной скорости полимеризации винилацетата в отсутствие ингибиторов (1) и в присутствии У1 (2) при 125°C

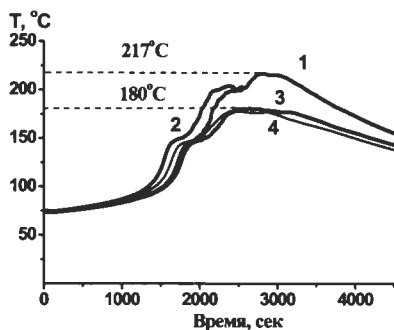


Рис.9. Полимеризация в условиях ограниченного теплоотвода стирола (1) и стирола в присутствии 10^{-2} моль/л: У6 (2) и У6+BuOH+ДБДЛО (3 и 4). $T = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[Y] = [\text{BuOH}] = 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ДБДЛО}] = 10^{-5}$ моль/л.

Дополнительное снижение температуры, при которой происходит высвобождение ингибиторов фенольного ряда из состава уретанов, т.е. повышение эффективности действия СИ, может быть достигнуто при использовании “ингибирующей композиции”, включающей СИ уретанового типа, протонодонорное соединение и катализатор. С целью подтверждения высказанного предположения исследовано влияние на процесс изотермической полимеризации стирола “ингибирующих композиций”, в состав которых, входят уретаны, *n*-бутанол, взятые в эквимольных количествах ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и ДБДЛО ($\sim 10^{-5}$ моль/л). На рисунке 9 в качестве примера приведен результат тестирования “ингибирующей композиции” в состав которой входит уретан У6, синтезированный на основе *m*-хлорфенилизоцианата и 4-третбутил-1,2-дигидроксibenзола. Как видно из рисунка 9, добавка “ингибирующей композиции” на основе У6 заметно снижает величину максимального разогрева реакционной смеси (на 37°C) на стадии термической полимеризации, практически не

влияя на процесс при более низких температурах. В специальных экспериментах было установлено, что ни *n*-бутанол, ни ДБДЛО в отсутствие уретанов в изотермических условиях не влияют на скорость полимеризации стирола при всех температурах в интервале 60-190 °С.

Итогом работы по изучению влияния СИ на кинетику радикальной полимеризации стирола и винилацетата является то, что из ряда синтезированных СИ уретанового типа были выбраны «спящие ингибиторы» полимеризации стирола – У6, У8 и У11, а также У1 –ингибитор полимеризации винилацетата.

В **Заключении** и **Выводах** подведены основные итоги исследований.

ВЫВОДЫ

1. В результате определения температуры начала разложения уретанов впервые установлено, что в отсутствие протонодоноров уретановая связь разрушается при температурах выше 200°С из чего следует, что обменные реакции уретанов с протонодонорными соединениями при существенно более низких температурах не могут протекать через предварительную стадию мономолекулярного распада уретана.

2. Исследована кинетика обменных реакций фенилфенилуретана с различными протонодонорными соединениями – алифатическими спиртами, аминами и водой; определены кинетические параметры и влияние на них реакционной среды, концентрации и структуры реагентов, типа катализатора. Полученные данные свидетельствуют о протекании обменных реакций по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 . Установлен ряд активности протонодонорных соединений в исследованных реакциях: дибутиламин (ДБУА) > бутиламин (БУА) > октиламин (ОА) > фенилэтиламин (ФЭА) > бензиламин (БА) > анилин (Ан) \geq вода > *n*-бутанол (*n*-BuOH) > *втор*-бутанол (*втор*-BuOH) > *трет*-бутанол (*трет*-BuOH).

3. Впервые показано, что кинетика обменных реакций уретанов с протонодонорными соединениями во многом определяется ассоциативными взаимодействиями функциональных групп (молекулярной организацией растворов) и установлена аналогия между обменными реакциями и реакциями уретанообразования.

4. Детальное изучение кинетики обменных реакций ФФУ с протонодонорными соединениями легло в основу впервые разработанных «спящих ингибиторов» уретанового типа для радикальной полимеризации стирола и винилацетата, которые при умеренных температурах способны высвобождать ингибитор и обеспечивать саморегулирование процесса полимеризации.

5. Впервые исследованы кинетические закономерности обменных реакций полиуретанов на основе азидсодержащих олигооксетандиолов и олигобутадиендиолов с морфолином, протекающих по закону второго порядка с образованием исходных олигодиолов. Установлено, что на кинетику реакции оказывают существенное влияние ассоциативные взаимодействия различных функциональных групп (молекулярная организация растворов), а также строение и структура полиуретанов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Джалмуханова А.С. Исследование обменной реакции уретанов с протонодонорными соединениями: кинетические закономерности взаимодействия фенил-N-фенилуретана с бутиловыми спиртами [Текст] / Джалмуханова А.С., Бадамшина Э.Р., Комратова В.В., Лодыгина В.П., Гаркушина М.П., Эстрин Я.И. // Кинетика и катализ. – 2008. - Т.49. - № 1. – С. 57-63.
2. Александров А.Л. «Спящие» ингибиторы уретанового типа – регуляторы температурных режимов полимеризации стирола [Текст] / Александров А.Л., Бадамшина Э.Р., Горбушина Г.А., Гришук А.А., Джалмуханова А.С., Комратова В.В., Кочнева И.С., Кузаев А.И., Лодыгина В.П., Стовбун Е.В., Федотова Т.Н., Эстрин Я.И. // Журнал прикладной химии. – 2008. - Т.81. - № 10. – С. 1699-1709.
3. Бадамшина Э.Р. Олигомеризация полиуретанов. Кинетика и механизм каталитических обменных реакций с протонодонорными соединениями [Текст] / Бадамшина Э.Р., Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Комратова В.В., Эстрин Я.И. // Тез. докл. седьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры-2000”, Пермь, 2000 г., с. 169.
4. Джалмуханова А.С. Кинетика каталитических обменных реакций фенил-N-фенилуретана с алифатическими спиртами [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. XX Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике, Московская обл., пансионат «Дружба», 11-15 марта 2002 г., с. 51.
5. Бадамшина Э.Р. Кинетика реакций, лежащих в основе процессов олигомеризации полиуретанов [Текст] / Бадамшина Э.Р., Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В. // Тез. докл. Восьмой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров “Олигомеры-2002”, Черногоровка, 9-14 сентября 2002 г., с. 45.
6. Джалмуханова А.С. Кинетика каталитических обменных реакций уретанов с водой [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. XXI Всероссийского симпозиума молодых учёных по химической кинетике, Моск. обл., пансионат «Клязьма», 10-14 февраля 2003 г., с.48.
7. Джалмуханова А.С. Спектроскопическое исследование кинетических закономерностей взаимодействия уретанов с протонодонорными соединениями [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 28 июня-2 июля 2004 г., с. 53.
8. Джалмуханова А.С. Особенности взаимодействия фенил-N-фенилуретана с третичным бутанолом [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // XXII Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике. Моск. обл., пансионат «Берёзки», 17-21 февраля 2004 г.: Тез. докл. - Моск. обл., пансионат «Берёзки», 2004 г., с.32.

9. Джалмуханова А.С. Реакции уретанов с протонодонорными соединениями, лежащими в основе процессов вторичной переработки полиуретанов [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. Девятой международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2005", Одесса, 13-16 сентября 2005 г., с. 272.
10. Джалмуханова А.С. Каталитические системы для обменных реакций уретанов с протонодонорами [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. и сб. статей XI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 28 июня-2 июля 2006г., с.68.
11. Джалмуханова А.С. Синтез олигомерных блокированных изоцианатов [Текст] / Джалмуханова А.С., Горбушина Г.А., Лодыгина В.П., Федотова Т.Н., Эстрин Я.И., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. Третьей международной школы по химии и физикохимии олигомеров, Петрозаводск, 17-23 июня 2007 г., с. 38.
12. Джалмуханова А.С. Исследование возможности получения уретановых покрытий на основе фторсодержащего олигоэфира [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. III международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 20-22 мая 2008 г., с. 316.
13. Джалмуханова А.С. Исследование кинетических закономерностей обменных реакций полиуретанов на основе азидсодержащих олигооксетандиолов [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. IV Всероссийской конференции "Энергетические конденсированные системы", Черногловка, 11-14 ноября 2008 г., с. 85.
14. Джалмуханова А.С. Регенерация олигомеров из азидсодержащих полиуретанов [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Ольхова О.М., Бадамшина Э.Р. // Тез. докл. X международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры- 2009», Волгоград, 7-11 сентября 2009 г., с. 310.
15. Джалмуханова А.С. Олигомеризация полиуретанов различного строения [Текст] / Джалмуханова А.С., Лодыгина В.П., Комратова В.В., Ольхова О.М., Бадамшина Э.Р. // IV международная конференция - школы по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2011», Казань, 30 мая- 04 июня 2011 г.: Тез. докл. Казань, 2011 - С. 198.

Заказ № 82-П/01/2012 Подписано в печать 27.01.2012 Тираж 100 экз. Усл. п.л.1,25



ООО "Цифровичок", тел. (495) 649-83-30
www.cfr.ru ; *e-mail: info@cfr.ru*

